

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許出願番号

特公平6-80123

(24) (44)公告日 平成6年(1994)10月12日

(51)Int.Cl. [®]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 9/00	LBD	7211-4J		
A 63 B 37/00	L	8604-2C		
C 08 K 5/09	KDB	7242-4J		

発明の説明(全6頁)

(21)出願番号 特願昭61-131178

(22)出願日 昭和61年(1986)6月6日

(65)公開番号 特開昭62-89750

(43)公開日 昭和62年(1987)4月24日

(31)優先権主張番号 特願昭60-125968

(32)優先日 昭60(1985)6月12日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 999999999

ブリヂストンスポーツ株式会社

東京都千代田区神田東松下町45番地

(72)発明者 堀内 伸一

東京都小平市小川東町3-5-5

(72)発明者 斎藤 翼

埼玉県所沢市上新井1265-2

(72)発明者 富田 誠介

埼玉県所沢市久米151-15 松が丘1-3

-7

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

審査官 鈴尾 みや子

(54)【発明の名称】 ソリッドゴルフボール用ゴム組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】シス-1,4結合を少なくとも40%以上含有するポリブタジエンと、これを架橋できる不飽和カルボン酸及び/又はその塩と、無機質充填剤と、及び遊離基発生剤とを含有する架橋可能なソリッドゴルフボール用ゴム組成物において、ポリブタジエンとして、ニッケル系触媒及び/又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度[ML_{1,4}(100°C)]が70~100であるポリブタジエンに対し、ランタン系列希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度[ML_{1,4}(100°C)]が30~90であるポリブタジエン50重量部未満又はニッケル系触媒及び/又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度[ML_{1,4}(100°C)]が20~50であるポリブタジエン20~80重量部をブレンドし、ポリブタジエンの総量を100重量部としたものを用

2

いたことを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明はワンピースゴルフボール、ツーピースゴルフボール及びスリーピースゴルフボール等のソリッドゴルフボール用ゴム組成物に関する。

従来の技術

従来より、ワンピースゴルフボール及びツーピースゴルフボールやスリーピースゴルフボール等のコアを製造するためのソリッドゴルフボール用ゴム組成物として、混練り性や押し出し模による作業性が良好であるという理由から、ゴム成分としてニッケル系触媒やコバルト系触媒を用いて得られるシス-1,4結合が40%以上で、ムーニー粘度ML_{1,4}(100°C)が60以下であるポリブタジエン

が用いられている。

また、ランタン系列希土類元素化合物系触媒を用いて得られるポリブタジエンも前記ソリッドゴルフボール用ゴム組成物のゴム成分として使用し得ることは知られている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、前記ニッケル系或いはコバルト系触媒を用いて得られるシス-1,4結合が40%以上で、ムーニー粘度が60以下であるポリブタジエンは、作業性は良好であるが、その反発性はなお改良の余地がある。また、ランタン系列希土類元素化合物系触媒を用いて得られるポリブタジエンは、使用に当たり種々の問題点を有し、未だ実用に供されていない。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、反発性が良好で、初速度の向上したソリッドゴルフボールを得ることができるとゴム組成物を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段及び作用

即ち、本発明は上記目的を達成するため、ワンピースゴルフボールやソリッドコアとそれを被覆するカバーとを具備するツーピースゴルフボール等のソリッドコアを形成するために用いるソリッドゴルフボール用ゴム組成物であって、シス-1,4結合を少なくとも40%以上含有するポリブタジエンと、これを架橋できる不飽和カルボン酸及び／又はその塩と、無機質充填剤と、及び有機過酸化物とを含有する架橋可能なゴム組成物において、ポリブタジエンとして、ニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度〔 $M_{1,1}$, (100°C)〕が70～100であるポリブタジエンに対し、ランタン系列希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度〔 $M_{1,1}$, (100°C)〕が30～90であるポリブタジエン重畠部未満又はニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度〔 $M_{1,1}$, (100°C)〕が20～50であるポリブタジエン20～80重量部をブレンドし、ポリブタジエンの総量を100重量部としたものを用いたことを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物を提供するものである。

この点につき更に説明すると、本発明者らはソリッドゴルフボールの初速度改良効果を有すると共に、作業性にも優れたソリッドゴルフボール用ゴム組成物を得るべく鋭意検討を進めた結果、ニッケル系又はコバルト系触媒を用いて得られるポリブタジエンの中で、特にムーニー粘度が70～100であるポリブタジエン（A）をソリッドゴルフボール用ゴム組成物のゴム成分として用いると、ソリッドゴルフボール初速度改良効果が大きいことを知見した。しかしながら、このポリブタジエン（A）を含有するゴム組成物はロールでの混練り性や押出機等での作業性が悪く、実用に供し得ないものであった。このため、更に検討を進めた結果、このポリブタジエン（A）とランタン系列希土類元素化合物系触媒を用いて得られるポリブタジエン（B）とを特定配合割合で併用する

か、或いは前記ポリブタジエン（A）とニッケル系又はコバルト系触媒を用いて得られるムーニー粘度が20～50のポリブタジエン（C）とを特定割合で併用すると、ニッケル系又はコバルト系触媒を用いて得られたムーニー粘度が70～100のポリブタジエン（A）を単独に使用した際に見られる練り生地のまとまりの悪さに起因する混練やロールでの作業性的低下が避けられるようになること、特に上述したムーニー粘度が70～100のニッケル系又はコバルト系触媒によるポリブタジエン（A）は押出工程でのロール作業性が悪いため現行設備では使用することができないが、前記（A）と（B）又は（C）とのポリブタジエンブレンドは現行設備がそのまま使用できると共に、作業性が改善されるため、生産性も極めて向上するものであること、そして（A）と（B）又は（C）とのポリブタジエンブレンドを用いて作製されたソリッドゴルフボールは初速度改良効果が発揮され、ボールの飛距離が確実に増加することを知し、本発明を完成するに至ったものである。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物は、ワンピースボールの形成又はツーピースボールやスリーピースボール等のソリッドコアの形成に用いるもので、シス-1,4結合を少なくとも40%以上含有するポリブタジエンと、これを架橋できる不飽和カルボン酸及び／又はその塩と、無機質充填剤と、遊離基発生剤とを含有する架橋可能なゴム組成物において、ポリブタジエンとして、

（A）ニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度〔 $M_{1,1}$, (100°C)〕が70～100であるポリブタジエンと、

（B）ランタン系列希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度〔 $M_{1,1}$, (100°C)〕が30～90であるポリブタジエン、

又は

（C）ニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度〔 $M_{1,1}$, (100°C)〕が20～50であるポリブタジエンとをブレンドしたものを使用するものである。

この場合、本発明の（A）成分であるポリブタジエンとしては、シス-1,4結合が40%以上、望ましくは80%以上含有され、ムーニー粘度が70～100のものが用いられる。

ここで、（A）成分のポリブタジエンは、ニッケル触媒を用いる場合、例えばニッケルケイソウ土のような1成分系、ラネーニッケル／四塩化チタンのような2成分系、ニッケル化合物／有機金属性／三フッ化ホウ素エーテートのような3成分系のものを用いてブタジエンを重合させて製造することができる。なお、ニッケル化合物としては、担体付還元ニッケル、ラネーニッケル、酸化ニッケル、カルボン酸ニッケル、有機ニッケル錆塩などが用いられる。また、有機金属としては、トリエチルア

ルミニウム、トリ-*n*-ブロビルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、*n*-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、1,4-ジリチウムブタン等のアルキルリチウム、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等のジアルキル亜鉛等を挙げることができる。これらのニッケル触媒を用いて重合する場合は、通常溶剤、ブタジエンモノマー、オクタン酸ニッケル、トリエチルアルミニウム等の触媒を連続的に反応槽にチャージし、例えば反応温度を5~60°C、反応圧力を大気圧から70kPaの範囲で適宜選択して、所定のムーニー粘度のものが得られるようにして操作する。

また、(A)成分の製造に使用するコバルト系触媒としては、コバルト及びその化合物としてラネーコバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、リン酸コバルト、フタル酸コバルト、コバルトカルボニル、コバルトアセチルアセトネット、コバルトジエチルジオカルバメート、コバルトアニリニウムナイトライド、コバルトジニトロシルクロリド等を挙げることができ、特にこれらの化合物とジエチルアルミニウムモノクリロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクリロリド等のジアルキルアルミニウムモノクリロリド、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブロビルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルミニウムアルキルセスキクロリド、塩化アルミニウム等との組合せがシス-1,4結合の重合体を得る触媒として好適に使用される。なお、コバルト系触媒を使用してポリブタジエンを製造する工程はほぼニッケル系触媒の場合と同様である。

前記(A)成分と併用してブレンドされる(B)成分のポリブタジエンとしては、ランタン系列希土類元素化合物からなる触媒を用いて得られるもので、シス-1,4結合が40%以上、望ましくは80%以上含有され、ムーニー年度が30~90のものが用いられる。

ここで、(B)成分のポリブタジエンはランタン系列希土類元素化合物(以下La化合物と称する)、有機アルミニウム化合物、ルイス塩基、必要に応じルイス酸の組合せによる触媒の存在下でブタジエンを重合させて製造することができる。ここでLa化合物としては、原子番号57~71の金属のハログン化物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、アミド等が用いられる。また、有機アルミニウム化合物としては、一般式 $AlR_4R_2R_3$ (ここで、 R_1, R_2, R_3 はそれぞれ水素又は炭素数1~8の炭化水素残基を表し、 R_1, R_2, R_3 は互いに同じであっても異なっていてもよい)で示されるものが用いられる。

ルイス塩基はLa化合物を錯化するのに用いられ、例えばアセチルアセトン、ケントアルコールなどが好適に使用

される。

ルイス酸としては、一般式 AlX_3R_2 。(ここでXはハログンであり、Rは炭素数が1~20の炭化水素残基であり、アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。なお、nは1,1.5,2又は3である。)で示されるアルミニウムハライド又は四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタン等の金属ハライドが用いられる。

また、上記触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、ブタジエン/La化合物は通常モル比で $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 、特に $10^3 \sim 10^4$ とすることが好ましく、また $AlR_4R_2R_3/La$ 化合物はモル比で5~500、特に10~300とすることが好ましい。更に、ルイス塩基/La化合物はモル比で0.5以上、特に1~20とすることが好ましい。なお、ルイス酸を用いる場合、ルイス酸中のハライド/La化合物はモル比で1~10、好ましくは1.5~5である。

ここで、上記La化合物触媒は、ブタジエンの重合に際し、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、トルエン、キシレン、ベンゼン等の溶媒に溶解した状態で、又はシリカ、マグネシア、塩化マグネシア等に担持させて用いることができる。

重合にあたっては、溶媒を使用しても又は使用せずにバルク重合してもいい。重合温度は通常-30°C~150°C、好ましくは10~80°Cであり、重合圧力は条件により任意の選択することができる。

本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物に用いられるポリブタジエンとして(A)成分と(B)成分とをブレンドしたものを用いる場合、その配合割合は(A)成分と(B)成分との合計量100重量部中に(A)成分が50重量部を越え90重量部以下、特に(A)成分60~90重量部、(B)成分40~10重量部とすることが好ましい。

(A)成分が50重量部以下であるとソリッドゴルフボールの反発性が十分でなく、このための初速度が増加せず、また90重量部より多いと固くなり、混練り等の作業性が悪くなる。

本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物に用いられるポリブタジエンとして前記(A)成分と(C)成分とのブレンドを用いる場合、(C)成分としては、(A)成分と同様に触媒としてニッケル系及び/又はコバルト系のものを用い、ブタジエンを重合してシス-1,4結合を40%以上、望ましくは80%以上含有し、かつムーニー粘度を20~50としたポリブタジエンを用いる。この場合、ニッケル系及びコバルト系触媒は(A)成分の合成に用いるものと同様のものを使用することができ、ポリブタジエンのムーニー粘度が20~50となるような条件で操作を行なうようとする。

ここで、(C)成分の使用量は(A)成分と(C)成分との合計量100重量部中(A)成分80~20重量部、(C)成分20~80重量部、特に(A)成分70~30重量部、(C)成分30~70重量部とすることが好ましい。

(A)成分が20重量%より少ないとソリッドゴルフボー

7 ルの反発性が十分でなく、初速度が増加せず、80重量部より多いと固くなり、混練り等の作業性が悪くなる。本発明において、ソリッドゴルフボール用ゴム組成物は前記の如きポリブタジエンブレンドを不飽和カルボン酸及び／又はその塩で架橋硬化してワンピースソリッドゴルフボールとして或いはツーピースソリッドゴルフボールのソリッドコアとして用いるものである。この際、組成物には更に無機充填剤、遊離基発生剤等の他の成分を適宜な割合で配合して架橋可能な組成物とするものである。この場合、ポリブタジエンを架橋する不飽和カルボン酸及びその塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、これらの亜鉛塩などが挙げられ、無機充填剤としては酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカなどが挙げられ、遊離基発生剤としては無機過酸化物が好適に用いられ、具体的にはジクミルバーオキサイド、1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシー-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、1,3-ビス（*t*-ブチルペルオキシーイソプロピル）ベンゼンなどが挙げられる。これら成分の配合量は必ずしも制限されないが、上記ポリブタジエンブレンド100重量部、不飽和カルボン酸及び／又はその塩10～60重量部、充填剤10～70重量部、遊離基発生剤0.1～6重量部とすることが好ましく、特に、ポリブタジエンブレンド100重量部、アクリル酸及び／又はメタクリル酸10～30重量部、酸化亜鉛10～70重量部並びに過酸化物0.5～6重量部からなる組成物や、ポリブタジエンブレンド100重量部、アクリル酸亜鉛又はメタクリル酸亜鉛の如き不飽和カルボン酸の金属塩20～60重量部、充填剤（重量調整剤）として酸化亜鉛10～60重量部並びに過酸化物0.1～5重量部とすることができ、ソリッドゴルフボール又はソリッドゴルフボールコアとしてこれの組成物を加熱硬化したもののが好適に使用し得る。

また、本発明のゴム組成物を用いてツーピースゴルフボール等のソリッドコアを形成する場合、このソリッドコアを被覆するカバーの形成材料としてはアイオノマー樹脂を主体としたものが有効に使用され、例えばアイオノマー樹脂に二酸化チタン、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の無機充填剤などを配合したものを用いることができる。なお、アイオノマー樹脂としては、モノオレフィンと炭素原子数3～8の不飽和モノ及びジカルボン酸並びにそれらのエステルからなる群より選ばれる1種又は2種以上との重合体に交叉金剛結合を付与したものが好適に用いられる。

この際、カバーの厚さは適宜決められるが、0.5～2.7mmの範囲が好ましい。

また、本発明のゴム組成物を用いたソリッドゴルフボールの作成は通常の方法により成型することができる。例えば、ツーピースゴルフボールのソリッドコアの材料をバンパリー・ミキサー又はロール等の通常の混練機を用いて混練した後、これをコア又はボール用金型に圧縮或いは射出成型し、この成型体を加熱することにより成型することができる。ここで、加熱温度は、例えばコア材料中に過酸化物としてジクミルバーオキサイドを配合した場合は120～180°Cとすることができる。また、カバーをソリッドコアに被覆する方法も特に制限されず、例えばあらかじめ半球状態に成型した一対のカバーでソリッドコアを包み、加熱成型して一体化する方法や、コアの周囲にカバー材を射出成型して一体化する方法などを採用し得る。

また、本発明のゴム組成物を用いたワンピースゴルフボールも通常の方法により製造することができる。

発明の効果

以上述べたように、本発明に係るソリッドゴルフボール用ゴム組成物は、ゴム成分としてニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成されるムーニー粘度70～100のポリブタジエンと、ランタン系列希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成されるムーニー粘度30～90のポリブタジエン又はニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成されるムーニー粘度20～50のポリブタジエンとのブレンドを使用したことにより、練り生地のまとまりが良くなり、混練りやロールでの作業性が改良されると共に、このゴム組成物を用いたソリッドゴルフボールの初速改良効果が確実に向上する。

以下、本発明を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【実施例1～6、比較例1～4】

第1、2表に示すムーニー粘度及びシス-1,4結合含有率を有する各種ポリブタジエンを使用し、ポリブタジエン総量100重量部、アクリル酸亜鉛32重量部、酸化亜鉛17重量部及びジクミルバーオキサイド1.0重量部からなる組成物をバンパリー・ミキサー及びロールを用いて混練りし、150°Cで40分間加圧成型してラージボール用一体コアを作成した。

次いで、第1、2表に示す組成のカバー材料を上記ソリッドコアに射出成型して第1、2表に示す物性のツーピースゴルフボールを得た。

なお、第1表は本発明に係るコア用ゴム組成物を用いて得られたゴルフボール（実施例）、第2表は比較例として示したゴルフボールである。

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
ソリッドコア	組成 (重量部)	ポリブタジエンNo.1*	80	65	70	55	60	60
		〃 No.2	20	35	30	45	0	0
		〃 No.3	0	0	0	0	50	0
		〃 No.4	0	0	0	0	0	50
		アクリル酸亜鉛	32	32	32	32	32	32
	ムーニー粘度	酸化亜鉛	17	17	17	17	17	17
		ジクミルバーオキサイド	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	シス-1,4結合含有率(%)	ポリブタジエンNo.1	90	90	75	75	90	90
		〃 No.2	45	45	60	60	—	—
		〃 No.3	—	—	—	—	28	—
		〃 No.4	—	—	—	—	—	35
カバー	組成 (重量部)	ポリブタジエンNo.1	96	96	95	95	96	96
		〃 No.2	93	93	94	94	—	—
		〃 No.3	—	—	—	—	94	—
		〃 No.4	—	—	—	—	—	96
	重量 硬度 (100kgたわみ:mm)	(g)	34.2	34.3	34.2	34.2	34.3	34.2
		(mm)	2.8	2.8	2.9	2.9	2.9	2.9
	厚さ (mm)	アイオノマー	100	100	100	100	100	100
		二酸化チタン	2	2	2	2	2	2
	ポールの物性	重量 (100kgたわみ:mm)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
		硬度 (mm/秒)*3	45.5	45.5	45.4	45.4	45.5	45.4
		初速度	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4	2.4

第 2 表

			比較例			
			1	2	3	4
ソリッドコア	組成 (重量部)	ポリブタジエンNo.1*	100	0	0	0
		〃 No.2	0	0	100	0
		〃 No.3	0	100	0	0
		〃 No.5	0	0	0	100
		アクリル酸亜鉛	32	32	32	32
	ムーニー粘度	酸化亜鉛	17	17	17	17
		ジクミルバーオキサイド	1.0	1.0	1.0	1.0
		ポリブタジエンNo.1	44	—	—	—
	シス-1,4結合含有率(%)	〃 No.2	—	—	45	—
		〃 No.3	—	44	—	—
		〃 No.5	—	—	—	72
		ポリブタジエンNo.1	96	—	—	—
	重量	〃 No.2	—	—	93	—
		〃 No.3	—	94	—	—
		〃 No.5	—	—	—	45
		(g)	34.4	34.4	34.3	34.3

		比較例				
			1	2	3	4
カバー	硬度 組成 粗成 (重量部)	(100kgたわみ: mm) アイオノマー 二酸化チタン ※2	2.9	2.8	2.7	2.9
	厚さ	(mm)	2.2	2.2	2.2	2.2
ボールの物性	重量 硬度 初速度	(g) (100kgたわみ: mm) (m/sec)※3	45.6 2.4 64.8	45.5 2.3 64.6	45.4 2.3 65.2	45.6 2.4 64.3

*1 ポリブタジエン1:Ni系触媒を用いて得られるポリブタジエン
 オクタン酸ニッケル、トリエチルアルミニウム及び3-フッ化ホウ素からなる触媒を用いて合成
 ポリブタジエン2:Nd系触媒を用いて得られるポリブタジエン
 オクタン酸ネオジウム、アセチルアセトン、トリエチルアルミニウム及びジエチルアルミニウムクロリドからなる触媒を用いて合成
 ポリブタジエン3:Co系触媒を用いて得られるポリブタジエン
 オクタン酸コバルト、ジエチルアルミニウムクロリド及びトリエチルアルミニウムからなる触媒を用いて合成
 ポリブタジエン4:Ni系触媒を用いて得られるポリブタジエン
 オクタン酸ニッケル、トリエチルアルミニウム及び3-フッ化ホウ素からなる触媒を用いて合成
 ポリブタジエン5:Li系触媒を用いて得られるポリブタジエン
 n-ブチルリチウムからなる触媒を用いて合成
 *2 デュポン (Du Pout) 社製サーリン1706
 *3 No.1ウッドクラブを用い、ヘッドスピード45m/secでボールを打撃した際における初速度であって、T/Tマシン(ツルーテンバー社製スイングロボット)で評価

30

40

調べた。結果を第3表に示す。

第 3 表

		実施例7	比較例5
組成(重量部)	ポリブタジエン№1 〃 №2	80 20	100 0
	メタクリル酸 酸化亜鉛 硫酸バリウム ジクミルバーオキサイド	22 26 18 2.0	22 26 18 2.0
ムーニー粘度	ポリブタジエン№1 〃 №2	90 45	44 —
シス-1,4結合含有率(%)	ポリブタジエン№1 〃 №2	96 93	98 —
ボールの物性	重量 (g) 硬度(100kgたわみ: mm) 初速度	45.5 2.3 64.9	45.6 2.4 64.0

第1表、第2表及び第3表の結果より本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物を用いたソリッドゴルフボール(実施例)は従来のゴム組成物を用いたソリッドゴルフボール(比較例)に比べて反発性が向上し、初速度が増加することが認められた。

次いで、そのボールの特性を実施例1~6と同様にして